

УДК 66.092-977

ПАРАМЕТРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ТРОСТНИКОВОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ. 1. МАКРОКИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ПИРОЛИЗА

© 2024 г. Р. М. Асеева¹, Е. Ю. Круглов^{1*}, А. А. Кобелев¹, Ю. К. Нагановский², Б. Б. Серков¹

¹Академия государственной противопожарной службы МЧС России, Москва, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России, Балашиха, Россия

*E-mail: 89268196698@mail.ru

Поступила в редакцию 12.05.2023;

после доработки 15.06.2023;

принята в печать 20.06.2023

Сформулированы параметры разложения и горения тростниковых растений, характеризующие горючий материал и необходимые для физико-математического моделирования возникновения и развития пожара, определения риска его последствий. По результатам термогравиметрического анализа дана оценка содержания основных компонентов в листьях и стебле растения, определены механизм и параметры макрокинетики их термоокислительного разложения и пиролиза.

Ключевые слова: тростник, основные компоненты, термический анализ, параметры макрокинетики, механизм разложения, ландшафтный пожар.

DOI: 10.31857/S0207401X24050068

ВВЕДЕНИЕ

Огромное многообразие видов ландшафтной природной растительности (лесные хвойные и лиственные деревья, кустарники, тростники, травы и пр.) объединяет наличие в их химическом составе одних и тех же основных химических компонентов в разных пропорциях. Традиционно к ним относят низкомолекулярные вещества (группа так называемых экстрактивов – веществ, экстрагируемых разными растворителями), гемицеллюлозу, целлюлозу, лигнин и минеральные компоненты зольного остатка. Органическая основа растительности обуславливает ее горючесть, возникновение и развитие пожаров, способных распространяться на очень большие площади. Федеральный закон РФ № 454 от 22 декабря 2020 г., вступивший в силу 2 января 2021 г., ввел понятие ландшафтного пожара как процесса горения неконтролируемого, стихийно возникающего и распространяющегося в природной среде, охватывающей разные виды природного ландшафта. Официальная статистика в нашей стране систематически учитывает только ландшафтные лесные пожары. Учет площадей травяных, тростниковых, торфяных, тундровых пожаров, бесконтрольных палов и степных пожаров

до сих пор проводится в рамках лишь экспертных или региональных исследований. Впервые оценка масштаба и динамики ландшафтных пожаров на территории Российской Федерации была сделана в 2020 г. с привлечением современных методов, в том числе средств космического мониторинга [1]. Установлено, что площадь лесных пожаров в 2020 г. на территории РФ составила 16.5 млн га, т.е. только 64% от общей площади ландшафтных пожаров. Четко выявлены два максимума пожарной активности ландшафтной растительности, относящихся к весеннему и летне-осеннему периодам в природных условиях. Весной большинство ландшафтных пожаров приходится на палы сухой травы и тростниковые пожары на больших открытых пространствах, летом – на интенсивные лесные пожары [1, 2].

Пожары тростниковых зарослей очень опасны. Их особенность заключается в способности огня преодолевать водные преграды. Тростник может гореть несмотря на то, что его корни и основания стеблей находятся под водой. Различают два вида тростниковых пожаров. Первый – низовой, охватывает горение опавших листьев и старых заломленных стеблей у земли, при этом стоящие стебли и метелки с семенами не сгорают. Второй – вер-

ховой, при котором тростники сгорают почти полностью, формируются высокие конвективные колонки с интенсивным тепловыделением и выделением густого черного дыма, перенос горящих метелок и недогоревших частиц на сотни метров от кромки пожара, создавая угрозу близким расположенным населенным пунктам. Подобные пожары по интенсивности можно сравнить с верховыми лесными пожарами. Обычно они начинаются именно с низовых пожаров.

Так, по сообщению 28 марта 2020 г. на левом берегу Дона в районе города Ростова-на-Дону возник пожар сухой тростниковой растительности (камыша), предположительно, из-за поджога [3]. В результате резкого усиления ветра (порывы достигали 17 м/с) произошло возгорание и молниеносное распространение верхового пожара, формирование “огненного шторма”. Пожар охватил площадь 25 га, ему была присвоена 4-я степень сложности. Изучению факторов и условий, которые определяют возникновение и распространение тростниковых пожаров, рассмотрению проблемы прогноза и риска их последствий до сих пор не было уделено должного внимания.

Тростниковую растительность наиболее часто используют для изготовления строительного теплоизоляционного материала “камышита”. В последнее время во многих странах ее рассматривают в качестве источника получения энергии в виде биотоплива [4]. В связи с этим были проведены работы по анализу химического состава разных видов тростниковой растительности в зависимости от региона произрастания, а также с целью определения характеристик пиролиза и горения растительной биомассы [5–8].

Цель настоящей работы состояла в получении комплекса базовых экспериментальных данных, характеризующих тростниковую растительность в качестве горючего материала и необходимых для физико-математического моделирования наиболее опасных сценариев пожара, определения риска последствий. Поставлены конкретные задачи исследовательской работы: с использованием методов термического анализа (термогравиметрия (ТГ), дифференциальная термогравиметрия (ДТГ) и дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК)) получить сравнительные данные о химическом составе отдельных частей тростника (стебля и листа); определить макрокинетические па-

раметры и механизм их разложения в инертной и воздушной средах при нагревании до 850 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

К тростниковой растительности относят водные и водно-болотные растения, являющиеся представителями разных ботанических семейств и родов. В качестве объекта исследования использованы образцы из района города Ростова-на-Дону, полученные из летнего сбора урожая 2020 г., однолетних растений семейства злаковых (*Phragmites communis*), так называемого камыша обыкновенного или южного (*Phragmites australis*). Уточнение приводим в связи с частой путаницей привычно используемых названий “камыш” для тростниковых растений из других семейств – осоковых (*Scirpus*) и рогозовых (*Typhaceae*). Исследуемые образцы (фрагменты листьев и стебля) были подвергнуты воздушной сушке в течение длительного времени до содержания влаги в них 5–9%. Среднее отношение массы листьев к общей массе срезанного образца растения было равно 0.54%.

Термический анализ образцов в потоке азота (скорость потока – 50 мл/мин) проводили в динамических условиях нагрева со скоростью 5, 10 и 20 град/мин до температуры 700 °С (с последующей заменой азота на воздух) и далее до 850 °С с использованием термоаналитического “Du Pont-9900”, включающего модули термовесов TGA-951 и калориметра DSC-Q 600. Для анализа образцов при нагреве в таких же динамических условиях, но в воздушной среде применяли как комплекс “Du Pont-9900”, так и синхронный термоанализатор TGA/DSC1 Mettler-Toledo (Switzerland). Масса образцов составляла 5–27 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав тростниковых растений, как и других видов биомасс, определяют с помощью стандартных химических и физико-химических методов анализа [9, 10]. Их суть заключается в выделении отдельных компонентов растений путем экстракции различными растворителями, обработки кислотами и щелочами, промывания и высушивания, и последующем их анализе с использованием спектрофотометрии, газовой хроматографии, масс-спектрометрии и других физических методов. Процедура анализа довольно длительная, трудоемкая и энергозатратная. Исследование методами термоанализа образ-

цов различных пород древесины показало возможность выделения зон разложения отдельных химических компонентов и быстрой оценки их содержания [11]. Тростниковые растения по своей химической природе близки к древесным растениям лиственных пород. Проведенный нами термический анализ листьев и стебля тростника подтвердил перспективность применения этого метода не только для изучения разложения растения, определения механизма и макрокинетических параметров процесса, но и для экспресс-оценки содержания отдельных компонентов растения.

На рис. 1, 2 представлены в качестве примера кривые термоокислительной деструкции (ТОД) образцов листа и стебля тростника и методом построения гауссианов относительно максимальных пиков на кривой ДТГ выделены зоны, связанные с разложением химических компонентов частей растения. На этих рисунках четко прослеживается многостадийный характер потери массы у образцов при нагревании на воздухе до температуры 800 °С. У листа (рис. 1) первая стадия (до 150 °С) идет с поглощением тепла и обусловлена выделением 7.4% воды. Вторая — в интервале температур 160–260 °С ($T_{max} = 220$ °С) — связана с деструкцией экстрактивов-низкомолекулярных и олигомерных компонентов. Третья стадия (245–

308 °С, $T_{max} = 283$ °С) отнесена нами к ТОД гемицеллюлозы. Четвертая стадия (285–350 °С, $T_{max} = 309$ °С) отражает потери массы при деструкции целлюлозы. Менее определенной является пятая стадия ($T_{max} = 415$ °С), которая вызвана не только деструкцией лигнина, но и окислением образующегося кокса. Подтверждением этого служит большой экзоэффект выделенной стадии ТОД. При нагреве до 800 °С остается 15.3% зольного остатка.

Подобная картина наблюдается при ТОД стебля, однако у стебля она более сложная (рис. 2). Выявлена дополнительная стадия при ТОД целлюлозы, которая отсутствует у листа. Выделены следующие стадии с температурами, соответствующими максимальной скорости потери массы у стебля. Не считая первой стадии испарения влаги, имеем $T_{max} = 190$ °С для экстрактивов, 224 °С — для гемицеллюлозы, 299 °С — для аморфной целлюлозы, 329 °С — для целлюлозы в кристаллическом состоянии, 430 °С — для лигнина, 500 °С — окисление кокса (к моменту достижения этой температуры величина зольного остатка составляет 20.4%). При нагреве до 800 °С остается 7.3% зольного остатка. В табл. 1 приведена оценка содержания основных компонентов листа и стебля по результатам ТГА образцов в воздушной среде.

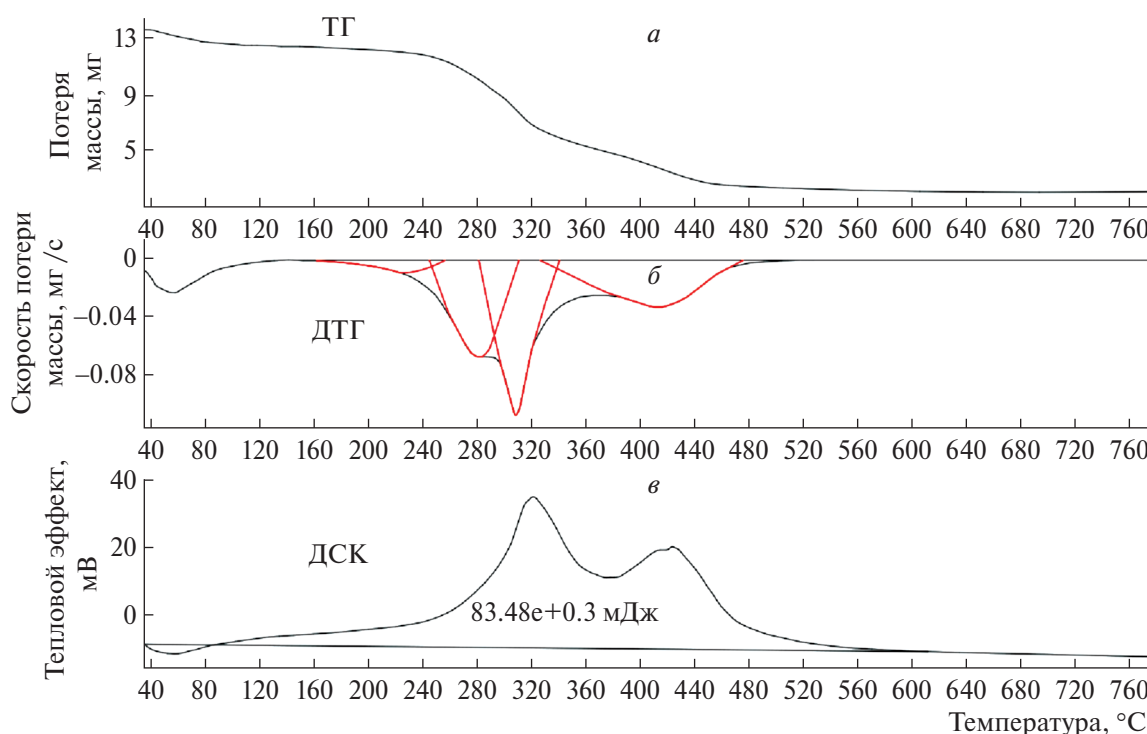


Рис. 1. а — ТГ-, б — ДТГ-, в — ДСК-кривые ТОД листа тростника, полученные при нагревании образца со скоростью 5 °С/мин.

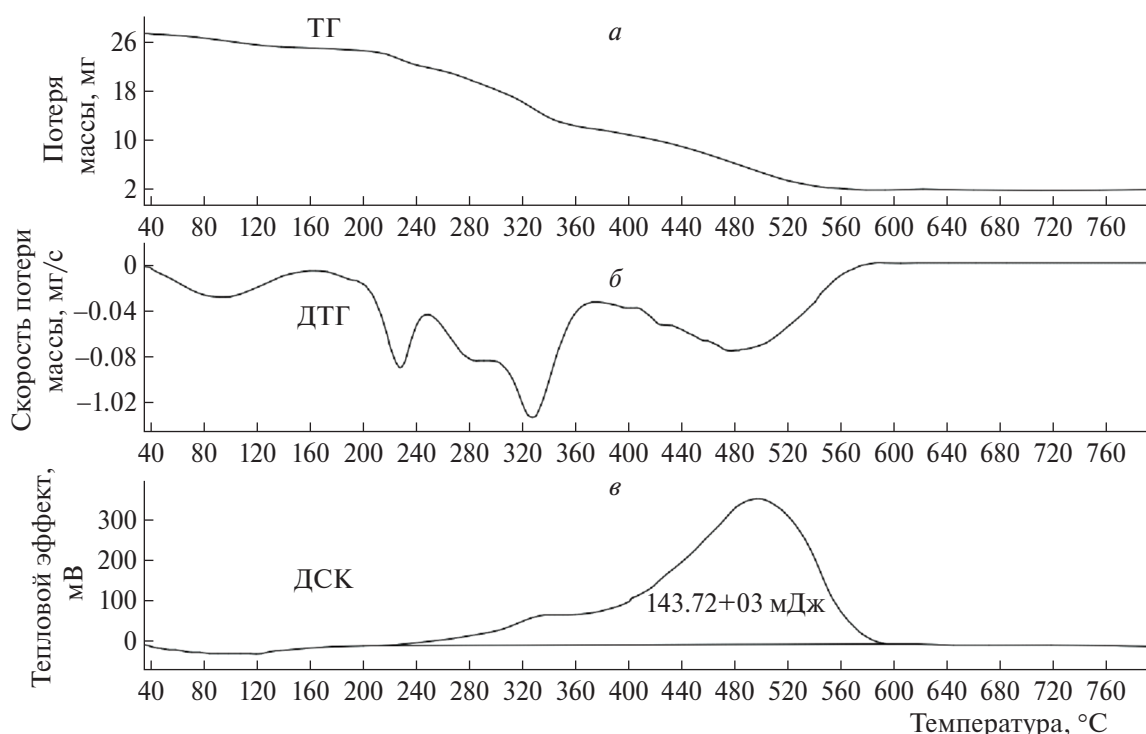


Рис. 2. а – ТГ-, б – ДТГ-, в – ДСК-кривые ТОД стебля тростника при нагревании образца со скоростью 20 °С/мин.

Таблица 1. Химический состав листа и стебля тростника

Лист		Стебель	
Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
Вода	7.4	Вода	9.2
Экстрактивы	7.3	Экстрактивы	7.3
Гемицеллюлоза	23.4	Гемицеллюлоза	13.1
Целлюлоза	33.1	Целлюлоза, в том числе:	43.7
		аморфная	51.5
		кристаллическая	48,5
Лигнин	24.2	Лигнин	25.7
Зола	15.3	Зола	7.3

Как видно из табл. 1, в листе отмечается более высокое содержание гемицеллюлозы, меньше целлюлозы и лигнина, много золы по сравнению со стеблем. Заметим, что по сравнению со стандартным методом определения содержания целлюлозы метод ТГА позволяет сразу выявить целлюлозу в различных физических состояниях и оценить соотношение фаз.

Аналогичным образом проведен анализ химического состава тростника по кривым ТГ и ДТГ, снятым в инертной среде (рис. 3, 4). В расчете на сухое вещество в стебле содержится 7.1% экстрактивов, 13.3% гемицеллюлозы, 44.8% целлюлозы (58% в аморфной форме и 42% – в кристаллической), 8.9% золы и 25% лигнина (по разности). В листе отмечается высокое содержание гемицел-

люлозы – 23.3%, меньшее содержание целлюлозы – 36% и более высокое содержание золы (12.6% по сравнению с 7.86% у стебля). Полагаем, что целлюлоза листа находится только в аморфном состоянии. Характерно, что при пиролизе листа при температуре 700 °С выход кокса ниже (16–18%), чем у стебля (23%). Кокс обогащен минеральными соединениями. Их химический состав зависит от типа почвы, сезона сбора растений. Например, в золе авторами работы [6] обнаружено высокое содержание SiO₂ (особенно в зимнем сборе), окислов щелочно-земельных (CaO, MgO) и щелочных металлов (Na₂O, K₂O). Отложения кремнийсодержащих соединений в растении повышают его механическую прочность. Найденное нами более высокое содержание золы в листьях тростника, чем в стебле, пол-

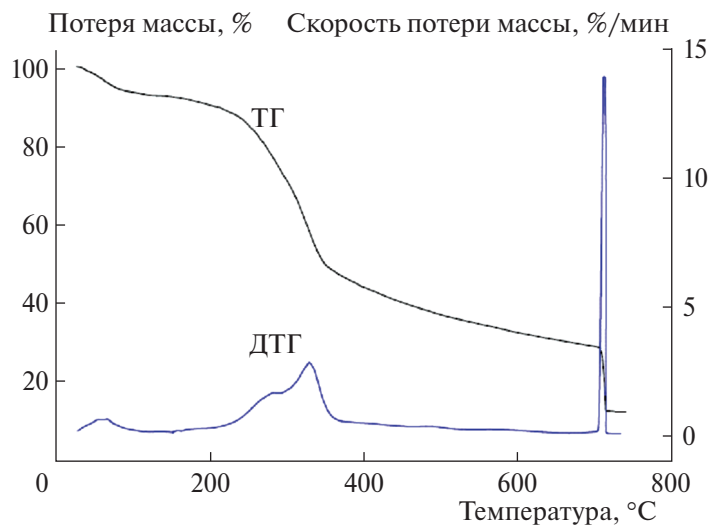


Рис. 3. ТГ- и ДТГ-кривые потери массы при нагревании листа до температуры 700 °C со скоростью 5 °C/мин сначала в азоте, затем в воздушной среде.

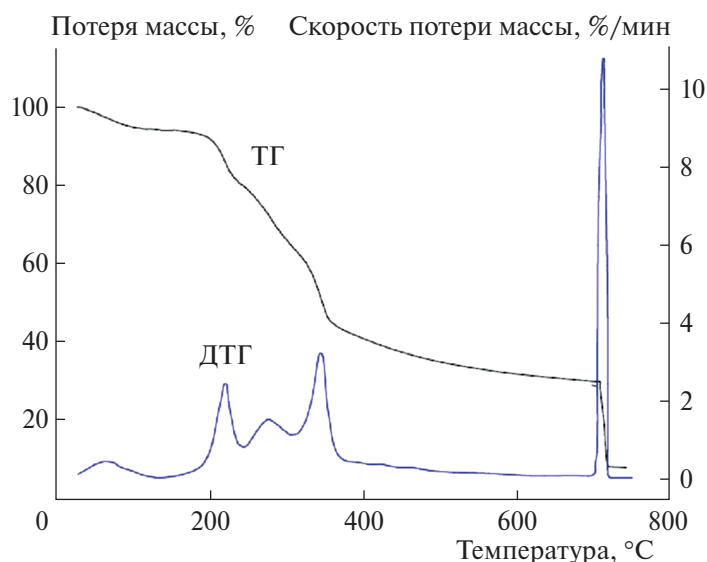


Рис. 4. ТГ- и ДТГ-кривые потери массы при нагревании стебля до температуры 700 °C со скоростью 5 °C/мин сначала в азоте, затем в воздушной среде.

ностью согласуется с детальным анализом основных частей тростника *Phragmites australis*, проведенном в работе [12], а также почвы и воды в месте его произрастания на предмет содержания соединений тяжелых металлов (Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn). Первичной областью их аккумуляции являются корни растения. Установлено, что концентрация металлов снижается в ряду: корни > корневища > листья > стебли. Выявлена положительная связь между концентрацией тяжелых металлов в каждой части растения и загрязнениями почвы и воды. Поэтому авторами работы [12] было предложено использовать элементы растения для индикации загрязнения окружающей среды.

В целом результаты ТГА по содержанию основных компонентов в частях исследуемого образца тростника в воздушной и инертной среде хорошо согласуются между собой и с известными литературными данными, основанными на стандартных физико-химических методах анализа тростниковых растений.

На рис. 3, 4 показаны ТГ- и ДТГ-кривые листа и стебля тростника, зарегистрированные при скорости нагрева 5 град/мин в потоке азота при температурах 700 °C с последующей заменой среды азота на воздух. Это дало возможность в одном эксперименте оценить количество золы и далее ее влияние на макрокинетические параметры про-

цесса окисления коксового остатка. Термический анализ образцов в динамических условиях при разных скоростях нагрева позволяет определить параметры макрокинетического процесса горения и механизмы ТОД и термической деструкции (ТД) частей тростника на каждой стадии процесса. Расчет кинетических параметров основан на уравнении Аррениуса в виде

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp(-E/RT) f(\alpha), \quad (1)$$

где α — степень превращения, T — температура, A — предэкспоненциальный множитель, E — эффективная энергия активации, β — скорость нагрева, R — универсальная газовая постоянная, $f(\alpha)$ — функция степени превращения, которая характеризует механизм процесса. Степень превращения (доля прореагировавшего вещества)

$$a = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_k)}, \quad (2)$$

где m_0 , m_t , m_k — масса образца в начальный, текущий и конечный моменты времени каждой стадии соответственно.

Расчет эффективной энергии активации выделенных стадий выполнен на основании метода Киссинджера [13] — по тангенсу угла наклона прямых в координатах $\ln(\beta/T_{max}^2) - 1/T_{max}$:

$$E_{ef} = \operatorname{tg} a \times R, \quad (3)$$

где T_{max} — температура, соответствующая максимальной скорости потери массы; R — универсальная газовая постоянная.

Выбор метода расчета E обусловлен тем, что вблизи пиковой производной потери массы при T_{max} с высокой степенью вероятности реализуется единственный механизм процесса разложения твердого вещества из 18 возможных [14, 15]. Для быстрого выявления такого механизма процесса разложения (V) на каждой стадии по кривым ДТГ и ТГ использовали значения приведенной скорости разложения, которая представляет собой отношение скоростей при степенях превращения α , равных 0.75 и 0.5:

$$V = \left(\frac{T_{0.75}}{T_{0.5}}\right)^2 \frac{(da/dT)_{0.75}}{(da/dT)_{0.5}}. \quad (4)$$

Дополнительным показателем служило значение α_{max} . Ранее в работе J.M. Criado [16] на основании методологии “мастер кривых” показано, что зна-

чения приведенной скорости разложения не зависят от скорости нагрева и кинетических параметров разложения вещества, а зависят только от механизма процесса. Экспериментально найденные нами значения приведенных скоростей разложения частей тростника сравнивали с табулированными в работе [17]. Это позволило быстро определить реакционный механизм отдельных стадий разложения частей тростника при ТОД и ТД. Использована интегральная функция степени превращения разложения в аппроксимации Горбачева [18], наиболее точной при сравнительном расчете [17]:

$$\int \frac{da}{f(a)} = g(a) = \left\{ \frac{ART^2}{\beta(E + 2RT)} \right\} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (5)$$

На рис. 5 приведены анаморфозы разложения компонентов листа и стебля тростника при ТОД в координатах соотношения (2). В табл. 2 приведены результаты расчета макрокинетических параметров и установленные механизмы процесса на разных стадиях ТОД. В расчете параметров ТОД лигнина за T_{max} при разных скоростях нагрева условно принята температура, соответствующая локации на седловине ДТГ-кривой при переходе к последнему пику окисления кокса.

Следует отметить, что ТОД листа и стебля на первой стадии деструкции сопровождается небольшим эндоэффектом, указывающим на наличие в составе экстрактивов, испаряющихся низкомолекулярных веществ. Далее процесс в целом является экзотермическим и характеризуется по результатам ДСК значениями энтальпии 5.7 кДж/г и 5.24 кДж/г соответственно. Кислород воздуха инициирует деструктивные реакции и смещает их начало в сторону более низких температур. Минеральные примеси щелочных металлов и особенно соединений металлов переменной валентности (Cu, Mn) не только ускоряют реакции разложения полисахаридов и других компонентов; при низких температурах они могут служить катализаторами реакций сшивания и даже кардинально изменять направление реакций окисления без разрыва основной цепи макромолекул [19]. Параметры макрокинетических процессов ТОД тростника, приведенные в табл. 2, подтверждают этот вывод. Целлюлоза аморфная активнее подвергается окислению, чем кристаллизованная. Полученные значения эффективной энергии активации ТОД аморфной целлюлозы и в кристал-

Таблица 2. Механизм и параметры макрокинетического процесса ТОД частей тростника

Компонент	E , кДж/моль	$\lg A$, мин ⁻¹	Функция $g(\alpha)$	Механизм
Лист				
Экстрактив	97.5	9.6978	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	R (1)
Гемицеллюлоза	121.2	10.7907	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	R (1)
Целлюлоза	182.3	15.6681	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	R (1)
Стебель				
Экстрактив	99.1	10.1335	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	D3
Гемицеллюлоза	124.7	12.2092	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	R (1)
Целлюлоза аморфная	102	8.9429	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	R (1/2)
Целлюлоза кристаллическая	235.5	20.2372	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	R (1)
Лигнин	106.9	8.3668	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	R (1)
Кокс	218.2	13.7113	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	D3

Примечание: R(1) – механизм нуклеации с порядком реакции 1; R(1/2) – механизм нуклеации с порядком реакции 1/2; D3 – механизм диффузии в сферической геометрии.

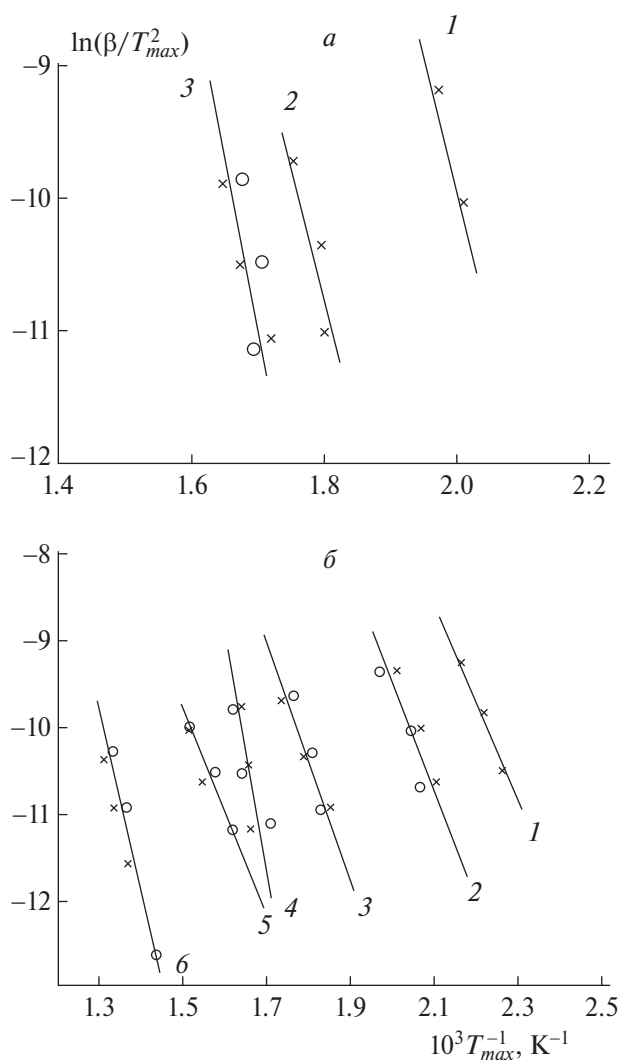


Рис. 5. Анаморфозы кинетических кривых ТОД компонентов тростника листа (а) и стебля (б): 1 – экстрактивы; 2 – гемицеллюлоза; 3 – целлюлоза аморфная; 4 – целлюлоза кристаллическая; 5 – лигнин; 6 – кокс; X – значения получены на установке Mettler Toledo; O – на Du Pont 9900.

лизованном состоянии, по сравнению с известными данными для разных образцов целлюлозы, можно связать однозначно с влиянием минеральных примесей. Такой же эффект наблюдается при окислении кокса.

Термоокислительная деструкция экстрактивов в стебле, в отличие от листа, происходит по механизму D3 – путем диффузии в сферической геометрии (по-видимому, по своему химическому составу экстрактивы из стебля и листа различаются). Такой же механизм выявлен для процесса окисления кокса. В то же время ТОД целлюлозы и ее предшественники гемицеллюлозы протекает по механизму нуклеации – зарождения и роста ядер, активных центров реакции деструкции по закону случая $R(n)$.

В условиях пламенного горения органической биомассы ее разложение с выделением летучих горючих продуктов осуществляется практически при полном отсутствии кислорода. Поэтому большое значение для моделирования пожара и пламенного горения растительности имеют характеристики ее пиролиза. На рис. 6, 7 приведены ТГ- и ДТГ-кривые разложения листа и стебля в инертной атмосфере в зависимости от скорости нагревания, а в табл. 3 показано ее влияние на некоторые параметры процесса пиролиза образцов. Даны характеристики самых интенсивных пиков процесса без выделения стадий пиролиза экстрактивов и лигнина. Образцы предварительно сушили при 125 °C в течение 20 мин, поэтому содержание воды немного уменьшилось.

В процессе пиролиза листа наблюдаются две интенсивные стадии, отнесенные нами к пиролизу

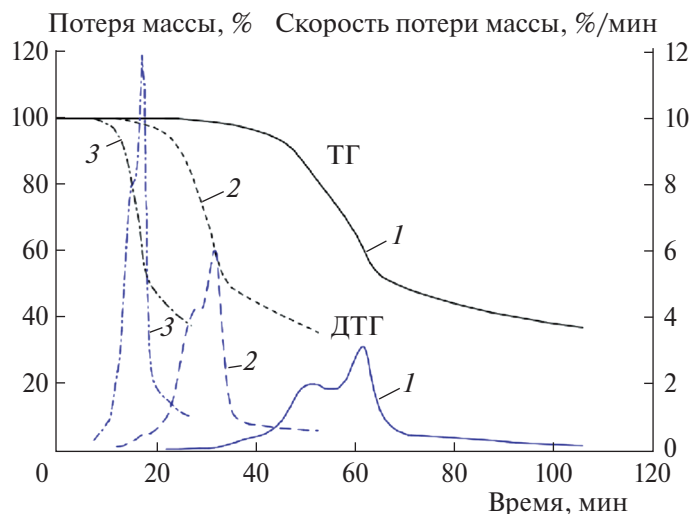


Рис. 6. ТГ- и ДТГ-кривые разложения листа тростника в потоке азота при разных скоростях нагрева: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20 °C/мин.

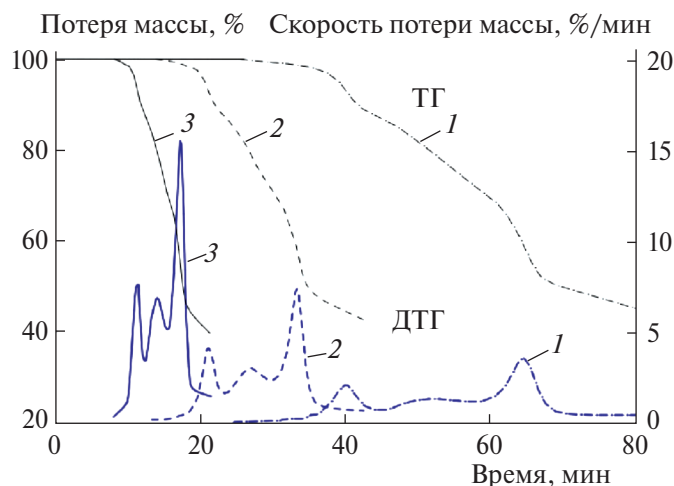


Рис. 7. ТГ- и ДТГ-кривые разложения стебля в потоке азота при разных скоростях нагрева: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20 °C/мин.

гемицеллюлозы и целлюлозы. Для стебля характерны три стадии, две из которых отнесены к целлюлозе в аморфном и кристаллическом состояниях.

Согласно современным представлениям, целлюлоза нативных (природных) растений является полимером аморфно-кристаллического строения [20, 21]. Микрофибриллы целлюлозы служат первичными элементами ее надмолекулярной структуры. Распределение аморфных зон по длине микрофибрилл носит статистический характер. Переход упорядоченных кристаллических областей в аморфные не имеет каких-то характерных границ. Максимальная степень кристалличности зависит от типа растения и может достигать 70%. Структура кристаллической составляющей состоит из двух модификаций: I_λ (из одноцепочеч-

ных триклинных элементарных ячеек с одним целлобиозным фрагментом в ячейке) и I_β (из моноклинных элементарных ячеек с двумя целлобиозными фрагментами в ячейке). Энергия упаковки I_λ -фазы равна 19.5 ккал/моль, энергия решетки I_β -формы – 19.9 ккал / моль. Участки с I_λ -формой кристалличности метастабильны и на разные внешние воздействия реагируют в первую очередь. Показано, что отжиг при 270 °C переводит необратимо значительную часть I_λ -целлюлозы в I_β . В нативной целлюлозе примитивных организмов преобладает низкосимметричная форма I_λ , у высших растений – I -фаза. Так, в целлюлозе морских водорослей *Valonia* соотношение фаз I_λ : I_β оценено как 65:35%. Ни в одном из изученных образцов нативной целлюлозы не было выявлено 100%-ной I_λ -формы кри-

Таблица 3. Влияние скорости нагрева на параметры процесса пиролиза частей тростника

Показатели ТГА	Лист			Стебель		
	Скорость нагрева, °С/мин			Скорость нагрева, °С/мин		
	5	10	20	5	10	20
Потеря массы до температуры 135 °С, %	5.6	5.3	4.8	4.1	3.8	4.0
Потеря массы в интервале температур 135–700 °С, %	63.4	67.8	65.5	63.3	63.6	65.6
Выход кокса при 700 °С, %	18.4	16.7	18.0	23.7	23.0	23.0
Зола, %	12.6	13.5	13.5	8.9	8.9	7.4
Интенсивные стадии						
$T_{max}, ^\circ\text{C}$	277	303	315	218	224	236
$V_{max}, \%/мин$	1.9	4.0	7.7	2.37	3.9	7.4
$T_{max}, ^\circ\text{C}$	329	341	351	278	284	296
$V_{max}, \%/мин$	3.0	5.7	11.2	1.3	2.87	6.54
$T_{max}, ^\circ\text{C}$	—	—	—	342	351	362
$V_{max}, \%/мин$	—	—	—	3.4	7.03	14.8

сталличности. Из нативной целлюлозы растений методами мерсеризации или регенерации получены образцы в кристаллической форме II с восемью молекулярными фрагментами в элементарной ячейке. Выделены также четыре полиморфные модификации целлюлозы в аморфном состоянии, которые соответствуют структурам целлюлозы I и II [20]. Наиболее изучены образцы целлюлозы II.

Влияние степени кристалличности целлюлозы на пиролиз рассмотрено в ряде работ. Так, было установлено, что с увеличением размера кристаллитов у образцов целлюлозы со структурой I_β при нагреве начало процесса разложения смещалось в сторону высоких температур, но энергия активации ТД была почти одинаковой: 159–166 кДж/моль [22]. С другой стороны, авторы работы [23] показали, что у образцов с низкой степенью кристалличности процесс разложения начинался при более низких температурах и образцы имели более низкую энергию активации [23].

Большой интерес вызывает изучение механизма и кинетики разрыва основных цепей макромолекул целлюлозы, их чувствительности к окружению в конденсированной фазе. Авторы работы [24] применили для анализа метод реактивного силового поля (ReaxFF, reactive force field) и показали, что ни окружение, ни изменение программы нагрева вплоть до очень высоких скоростей не влияют на механизм реакции. Термодеструкция всегда начинается с разрыва гликозидных C_1-O_4 или C_4-O_4 -связей по закону случая.

Статистика диссоциации гликозидных связей в аморфных и кристаллических системах была одинаковой, поэтому авторы посчитали, что ТД нечувствительна к кристалличности целлюлозы. Разрыв гликозидной связи всегда предшествует фрагментации пиранозного кольца, которая приводит к образованию низкомолекулярных продуктов (CO_2 , формальдегид, этиленгликоль, гидроксиацетальдегид и пр.). Рассмотрена была деструкция разных групп атомов в пиранозном кольце, объяснившая образование этих летучих продуктов. Было также показано, что при конверсии $\alpha < 0.8$ процесс ТД целлюлозы протекает с $E = (166 \pm 4)$ кДж/моль, при $\alpha = 0.9$ энергия активации ТД возрастает до 190–200 кДж/моль [24].

Исследованию пиролиза микрокристаллической целлюлозы с анализом возможного механизма процесса посвящена работа [25]. Установлено, что до степени превращения, равной 0.9, пиролиз целлюлозы протекает с эффективной энергией активации, составляющей 190–192 кДж/моль, по механизму нуклеации и роста ядер.

В настоящей работе объектом исследования являются части сложного организма тростникового растения, их взаимное влияние на процесс пиролиза каждой части неизвестно. В результате анализа закономерностей ТОД стебля тростника выявлено наличие зон (стадий), связанных с процессом разложения аморфной и кристаллической областей целлюлозы с разной эффективной энергией активации. Подобный результат получен при ТД стебля (табл. 4).

Таблица 4. Параметры макрокинетического процесса и механизмы пиролиза частей тростника

Компонент	E , кДж/моль	$\lg A$, мин ⁻¹	Функция $g(\alpha)$	Механизм
Лист				
Гемицеллюлоза	100.85	9.7784	$[-\ln(1 - \alpha)^n]$	R (1)
Целлюлоза	188.2	16.0468	$[-\ln(1 - \alpha)^n]$	R (1)
Стебель				
Гемицеллюлоза	108.6	12.0155	$[-\ln(1 - \alpha)^n]$	R (1)
Целлюлоза аморфная	190.1	17.7536	$[-\ln(1 - \alpha)^n]$	R (1)
Целлюлоза кристаллическая	214.9	17.8044	$[-\ln(1 - \alpha)^n]$	R (1)

Анализ процессов ТОД и пиролиза полисахаридов растения приводит к выводу, что физические механизмы их разложения в листе и стебле тождественны, соответствуют механизму нуклеации – зарождения и роста ядер (активных центров деструкции) по закону случая. По энергетике заметны различия, связанные со спецификой влияния кислорода воздуха в присутствии минеральных примесей на разложение целлюлозы аморфном и кристаллическом в состояниях.

Термоокислительная деструкция аморфной целлюлозы стебля характеризуется низкими значениями энергии активации и предэкспонентного множителя по сравнению с кристаллической целлюлозой. Это подтверждает вывод, что процесс ТОД аморфной целлюлозы протекает при более низкой температуре из-за активного инициирования разрыва связей основных цепей макромолекул, образования большего числа активных центров деструкции, о чем свидетельствует порядок реакции – 1/2. Как следует из табл. 4, значения энергии активации пиролиза гемицеллюлозы и целлюлозы листа близки энергии активации ТД гемицеллюлозы и аморфной целлюлозы стебля. Полученные результаты в целом указывают на важную роль упорядочения макромолекул и их подвижности в направлении протекающих реакций разложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулированы параметры разложения и горения тростниковых растений, характеризующие горючий материал и необходимые для физико-математического моделирования возникновения и развития пожара, определения риска его последствий. В первой части работы по результатам ТГА дана оценка содержания основных органических компонентов в листьях и стебле рас-

тения (экстрактивных веществ, гемицеллюлозы, целлюлозы, лигнина), а также минеральных примесей в виде золы. В образце стебля тростника, возможно, впервые в нативном (природном) растении, не подвергнутом каким-либо предварительным обработкам, выявлено наличие целлюлозы в аморфном и кристаллическом состояниях. Определены механизмы и макрокинетические параметры термоокислительного разложения и пиролиза основных органических компонентов, содержащихся в листьях и стебле тростникового растения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глушков И.В., Лупачик В.В., Журавлева И.В. и др. // *Вопр. лесной науки*, 2021. Т. 4. № 2. 84. <https://doi.org/10.31509/2658-607x-2021424>
2. Берлин А.А. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. С*. 2021. Т. 63. № 1. С. 3.
3. Рыбалкина М. // <https://161.ru/text/incidents/2020/03/28/69057250/>
4. Кислов В.М., Цветков М.В., Зайченко А.Ю. и др. // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 9. С. 27. <https://doi.org/10.1134/S1990793121050055>
5. Kask U., Kask L., Link S. // *Mire. Peat*. 2013. V. 13. № 5.
6. Alhumade H., da Silva J.C.G., Ahmad M.S. et al. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2019. V. 140. P. 385.
7. Peres Ch.B., Rosa A.H., De Moraes L.C. // *SN Appl. Sci*. 2021. V. 3. № 337. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04345-6>
8. Li J., Qiao Y., Zong P. et al. // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 3299.
9. Смирнова А.Н., Шведкий В.О., Шишкина Л.Н. // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 7. С. 43.
10. Вассерман Л.А., Филатова А.Г., Хатеефов Э.Б. и др. // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 2. С. 74.
11. Shafizadeh F., McGinnis G.D. // *Carbohydr. Res*. 1971. V. 16. P. 273.
12. Bonanno G., Giudice R.Lo. // *Ecol. Indic*. 2010. V. 10. № 3. P. 639.

- <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2009.11.002>
13. Kissinger H.E. // *Anal. Chem.* 1957. V. 29. № 11. P. 1702.
<https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
14. Mamleev V., Bourbigot S., Le Bras M. et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004. V. 78. № 3. P.1009.
<https://doi.org/10.1007/s10973-004-0467-7>
15. Mamleev V., Bourbigot S., Yvon J. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2007. V. 80. P. 151.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.01.013>
16. Criado J.M. // *Thermochim. Acta.* 1978. V. 24. № 1. P. 186.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(78\)85151-x](https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)85151-x)
17. Rogers F.E., Ohlemiller T.J. // *J. Macromol. Sci.-Chem.* 1981. V. 15. № 1. P. 169.
<https://doi.org/10.1080/00222338108066438>
18. Gorbachev V.M. // *J. Therm. Anal.* 1975. V. 8. P. 349.
<https://doi.org/10.1007/BF01904012>
19. Асеева Р.М., Сахаров А.М., Сахаров П.А. // *Хим. физика.* 2009. Т. 28. № 9. С. 89.
20. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А. и др. // *Химия растит. сырья.* 2001. № 1. С. 5.
21. Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачёв С.В. и др. // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 7. С. 49.
22. Kim U.J., Eom S.H., Wada M. et al. // *Polym. Degrad. Stabil.* 2010. V. 95. № 5. P. 778.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.009>
23. Wang Z., McDonald A., Westerhof R. et al. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2013. V. 100. P. 56.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.017>
24. Paajanen A., Rinta-Paavola A., Vaari J. // *Cellulose.* 2021. V. 28. № 14. P. 8987.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>
25. Pérez-Maqueda L.A., Perejón A., Criado J.M. // *Thermochim. Acta.* 2013. V. 552. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>

PARAMETERS OF DECOMPOSITION AND COMBUSTION OF REED VEGETATION: 1. MECHANISM AND KINETICS OF THERMO-OXIDATIVE DECOMPOSITION AND PYROLYSIS

R. M. Aseeva¹, E. Yu. Kruglov^{1*}, A. A. Kobelev¹, Y. K. Naganovsky², B. B. Serkov¹

¹State Fire Academy of Emercom of Russia, Moscow, Russia

²All-Russian Research Institute for Fire Protection, Balashikha city, Russia

*E-mail: 89268196698@mail.ru

The parameters of decomposition and combustion of reed plants are formulated, which characterize combustible material and are necessary for physical and mathematical modeling of the occurrence and development of a fire, determining the risk of its consequences. According to the results of TGA, the content of the main components in the leaves and stem of the plant was estimated, the mechanism and parameters of the macrokinetics of their thermal-oxidative decomposition and pyrolysis were determined.

Keywords: reed, main components, thermal analysis, macrokinetic parameters, decomposition mechanism, landscape fire.

REFERENCES

1. Glushkov I.V., Lupachik V.V., Zhuravleva I.V. et al. // Forest science issues. 2021. V. 4(2). № 84. <https://doi.org/10.31509/2658-607x-2021424>
2. Berlin A.A. // Polymer Science Series. C. 2021. V. 63. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S181123822101001X>
3. Rybalkina M. // <https://161.ru/text/incidents/2020/03/28/69057250/>
4. Kislov V.M., Tsvetkov M.V., Zaichenko A.Yu. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 819. <https://doi.org/10.1134/S1990793121050055>
5. Kask U., Kask L., Link S. // Mire. Peat. 2013. V. 13. № 5.
6. Alhumade H., da Silva J.C.G., Ahmad M.S. et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2019. V. 140. P. 385.
7. Peres Ch.B., Rosa A.H., De Moraes L.C. // SN Appl. Sci. 2021. V. 3. № 337. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04345-6>
8. Li J., Qiao Y., Zong P. et al. // Energy Fuels. 2019. V. 33. P. 3299.
9. Smirnova A.N., Shvydkiy V.O., Shishkina L.N. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 710. <https://doi.org/10.1134/S1990793121040102>
10. Wasserman L.A., Plashchina I.G., Filatova A.G., Khatefov E.B., Goldshtein V.G. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 161. <https://doi.org/10.1134/S1990793121010292>
11. Shafizadeh F., McGinnis G.D. // Carbohydr. Res. 1971. V. 16. P. 273.
12. Bonanno G., Giudice R.Lo. // Ecol. Indic. 2010. V. 10. № 3. P. 639. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2009.11.002>
13. Kissinger H.E. // Anal. Chem. 1957. V. 29. № 11. P. 1702. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
14. Mamleev V., Bourbigot S., Le Bras M. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2004. V. 78. № 3. P.1009. <https://doi.org/10.1007/s10973-004-0467-7>
15. Mamleev V., Bourbigot S., Yvon J. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. V. 80. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.01.013>
16. Criado J.M. // Thermochim. Acta. 1978. V. 24. № 1. P. 186. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(78\)85151-x](https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)85151-x)
17. Rogers F.E., Ohlemiller T.J. // J. Macromol. Sci.-Chem. 1981. V. 15. № 1. P. 169. <https://doi.org/10.1080/00222338108066438>
18. Gorbachev V.M. // J. Therm. Anal. 1975. V. 8. P. 349. <https://doi.org/10.1007/BF01904012>
19. Aseeva R.M., Sakharov P.A., Sakharov A.M. // Russ. J. Chem. Phys. B. 2009. V. 3. № 5. P. 844.
20. Aleshina L.A., Glazkova S.V., Lugovskaya L.A. et al. // Chemistry Plant Raw Materials. 2001. V. 1. P. 5.
21. Perova A.N., Brevnov P.N., Usachev S.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 716. <https://doi.org/10.1134/S1990793121040072>
22. Kim U.J., Eom S.H., Wada M. et al. // Polym. Degrad. Stabil. 2010. V. 95. № 5. P. 778. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.009>
23. Wang Z., McDonald A., Westerhof R. et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2013. V. 100. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.017>
24. Paajanen A., Rinta-Paavola A., Vaari J. // Cellulose. 2021. V. 28. № 14. P. 8987. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>
25. Pérez-Maqueda L.A., Perejón A., Criado J.M. // Thermochim. Acta. 2013. V. 552. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>